

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-077466

(43)Date of publication of application : 14.03.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/50
H01G 9/058
H01M 4/02
H01M 10/40

(21)Application number : 2001-264192

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD
NATIONAL INSTITUTE OF
ADVANCED INDUSTRIAL &
TECHNOLOGY

(22)Date of filing : 31.08.2001

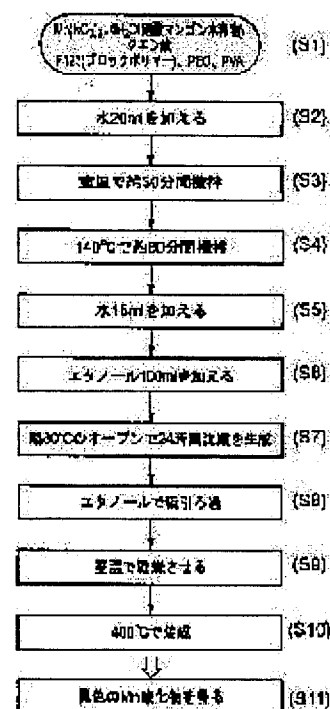
(72)Inventor : OGAWA AKIRA
KOSHIRO YASUMASA
YAMAUCHI TAKAMASA
TAKEISHI MASAYUKI
ONODERA TAKESHI
HONMA ITARU

(54) MANUFACTURING METHOD OF NON-AQUEOUS ELECTRIC ENERGY STORAGE UNIT AND ITS ELECTRODE ACTIVE SUBSTANCE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method of an electric energy storage unit and a metal oxide electrode used for the storage unit that have a high energy density and high output density, and little deterioration in charge and discharge cycle, and have sufficient water removal and little adhesion of a foreign matter, and are improved in characteristics as a capacitor and a lithium secondary battery such as conductivity or the like.

SOLUTION: This is a manufacturing method of a manganese compound electrode that is used in a non-aqueous electric energy storage unit such as a lithium ion capacitor or a lithium ion secondary battery or the like, and it comprises a first process in which +2 to +7 valence, preferably, +2 valence (bivalent) manganese ion, a water soluble polymer, and an organic acid are agitated at a temperature at which the polymer is not precipitated and the solution of the polymer is formed, a second process in which the organic acid manganese complex and the above polymer are reacted by agitating at a temperature of more than the precipitation temperature of the polymer, a third process in which the reaction precursor reacted with the polymer is precipitated and filtered by adding alcohol, and a fourth process in which the reaction precursor is fired after dried and solidified as necessary.



(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ターコード [*] (参考)
H01M 4/50		H01M 4/50	5H029
H01G 9/058		4/02	C 5H050
H01M 4/02		10/40	ZHV Z
10/40	ZHV	H01G 9/00	301 A

審査請求 未請求 請求項の数15 ○ L (全11頁)

(21) 出願番号 特願2001-264192 (P 2001-264192)

(22) 出願日 平成13年8月31日 (2001.8.31)

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所

東京都千代田区霞が関1-3-1

(72) 発明者 小川 亮

兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目1番1号

三菱重工業株式会社高砂研究所内

(74) 代理人 100083024

弁理士 高橋 昌久 (外1名)

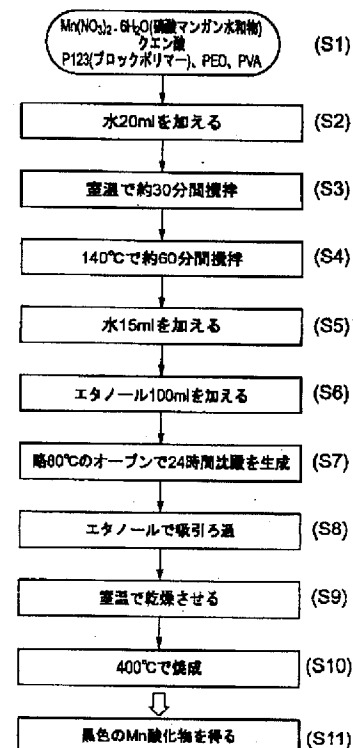
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系電気エネルギー貯蔵体及びその電極活物質製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高エネルギー密度と高出力密度を有し充放電サイクルにおける劣化度が少なく十分なる水分除去と異物付着が少なく、導電率等キャパシタやリチウム二次電池としての特性向上を図った、電気エネルギー貯蔵体及び該貯蔵体を使用する金属酸化物電極とその製造方法の提供。

【解決手段】 リチウムイオンキャパシタ若しくはリチウムイオン二次電池等の非水系電気エネルギー貯蔵体を使用するマンガン化合物電極の製造方法において、2価～7価のマンガンイオン好ましくは+2価のマンガンイオンと、水溶性ポリマーと有機酸とを前記ポリマーが析出しない温度で、攪拌してポリマーの溶解液を生成する第1工程と、前記ポリマーの析出温度以上で攪拌して有機酸マンガン錯体を前記ポリマーと反応させる第2工程と、前記ポリマーと反応させた反応前駆体をアルコールを加えて沈殿且つ濾過させる第3工程と、前記反応前駆体を必要に応じ乾燥固化した後焼成する第4工程とからなる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 +2価～+4価マンガ化合物を含む非晶質成分を含む金属化合物を含んだ活物質を用いて形成した電極を備えたりチウムイオンキャパシタ若しくはリチウムイオン二次電池等の非水系電気エネルギー貯蔵体において、比表面積増大促進機能を有する水溶性ポリマーと+2価～7価、好ましくは+2価のマンガニオン若しくはその有機金属錯体とを用いて反応前駆体を形成した後、該反応前駆体を焼成し、該焼成により前記反応前駆体中より前記ポリマーを散逸させて生成した活物質を用いて形成した電極を備えたことを特徴とする非水系電気エネルギー貯蔵体。

【請求項2】 +2価～+4価のマンガ化合物を含む非晶質成分を含む金属化合物を含んだ活物質を用いて形成した電極を備えたりチウムイオンキャパシタ若しくはリチウムイオン二次電池等の非水系電気エネルギー貯蔵体において、非晶質化促進機能を有するポリマーと+2価～7価、好ましくは+2価のマンガニオン若しくはその有機金属錯体とを用いて反応前駆体を形成した後、該反応前駆体を焼成し、該焼成により前記反応前駆体中より前記ポリマーを散逸させて生成した活物質を用いて形成した電極を備えたことを特徴とする非水系電気エネルギー貯蔵体。

【請求項3】 前記反応前駆体の生成にクエン酸等の有機酸が関与していることを特徴とする請求項1若しくは2記載の非水系電気エネルギー貯蔵体。

【請求項4】 前記活物質が非晶質成分を含むマンガ化合物を含み且つ前記ポリマーの散逸による微細孔を多数具えた微細多孔物質であることを特徴とする請求項1若しくは2記載の非水系電気エネルギー貯蔵体。

【請求項5】 前記ポリマーが親水性を有する共重合ポリマー若しくはブロックポリマーより選択された一又は複数のポリマーであることを特徴とする請求項1若しくは2記載の非水系電気エネルギー貯蔵体。

【請求項6】 前記ポリマーがP123（BASF社製ブロックポリマーの商品名）等のブロックポリマー、PVA（ポリビニルアルコール）、PEO（ポリエチレンオキサイド）より選択された一又は複数のポリマーであることを特徴とする請求項1若しくは2記載の非水系電気エネルギー貯蔵体。（P123：ポリエチレンオキサイド/ポリプロピレンオキサイドのブロック共重合体）

【請求項7】 前記反応前駆体がゾル状態にある場合に、アルコールを加えて沈殿濾過後乾燥してゲル化させた後、焼成して生成した活物質を用いて形成した電極を備えたことを特徴とする非水系電気エネルギー貯蔵体。

【請求項8】 リチウムイオンキャパシタ若しくはリチウムイオン二次電池等の非水系電気エネルギー貯蔵体を使用するマンガ化合物電極の製造方法において、2価～7価のマンガニオン好ましくは+2価のマンガニオンと、水溶性ポリマーと有機酸を用いて水溶性有

機金属錯体を生成した後、これを乾燥ゲル化したものを反応前駆体として、焼成して該焼成により前記水溶性ポリマーを飛ばして微細多孔質で且つ非晶質成分を含むマンガ化合物からなる前記電極の活物質を製造することを特徴とする非水系電気エネルギー貯蔵体の電極活物質製造方法

【請求項9】 前記水溶性ポリマーが親水性を有する共重合ポリマー若しくはブロックポリマーより選択された一又は複数のポリマーであることを特徴とする請求項8記載の非水系電気エネルギー貯蔵体の電極活物質製造方法。

【請求項10】 前記水溶性ポリマーがP123（前記注参照）等のブロックポリマー、PVA（ポリビニルアルコール）、PEO（ポリエチレンオキサイド）より選択された一又は複数のポリマーであることを特徴とする請求項8記載の非水系電気エネルギー貯蔵体の電極活物質製造方法。

【請求項11】 リチウムイオンキャパシタ若しくはリチウムイオン二次電池等の非水系電気エネルギー貯蔵体を使用するマンガ化合物電極の製造方法において、2価～7価のマンガニオン好ましくは+2価のマンガニオンと、水溶性ポリマーと有機酸とを前記ポリマーが析出しない温度で、攪拌してポリマーの溶解液を生成する第1工程と、

前記ポリマーの析出温度以上で攪拌して有機酸マンガ錯体を前記ポリマーと反応させる第2工程と、

前記ポリマーと反応させた反応前駆体をアルコールを加えて沈殿且つ濾過させる第3工程と、

前記反応前駆体を必要に応じて乾燥固化した後焼成する第4工程とからなることを特徴とする非水系電気エネルギー貯蔵体の電極活物質製造方法

【請求項12】 前記反応前駆体の焼成温度が300～600℃であることを特徴とする請求項11記載の非水系電気エネルギー貯蔵体の電極活物質製造方法。

【請求項13】 前記第1工程の温度が0℃～略70℃である請求項11記載の非水系電気エネルギー貯蔵体の電極活物質製造方法。

【請求項14】 前記第2工程の温度が100～略200℃である請求項11記載の非水系電気エネルギー貯蔵体の電極活物質製造方法。

【請求項15】 前記第3工程の沈殿物の生成が加熱密封空間で行われることを特徴とする請求項11記載の非水系電気エネルギー貯蔵体の電極活物質製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明の目的は、非水系溶媒系のキャパシタ若しくは二次電池として使用される電気エネルギー貯蔵体及び該貯蔵体を使用する電極活物質の製造方法に係り、特に本発明は、エネルギー密度に有利であるリチウムイオンを電解質イオンに用い、出力密

度、サイクル特性を向上させた電気エネルギー貯蔵体及び該貯蔵体使用する電極活物質の製造方法を提供することにある。

【0002】

【従来の技術】従来より、リチウムは、その酸化還元電位が地球上に存在する最も卑な金属である。それを利用したリチウムイオン二次電池や電気化学キャパシタは公知である。

【0003】リチウムイオン二次電池は、充放電可能な二次電池で、携帯電話やノートパソコンなどに代表される携帯機器用の電源をはじめ、近年で注目されているのは、電気自動車やガソリンエンジンと電気モーターを組み合わせたハイブリッド車への応用で、これらの用途に適合するように、電池特性の改善を目指した技術開発が盛んに行われている。その構成を図8で簡単に説明するに、コバルト酸リチウムなどのリチウム含有酸化物を正極101に、炭素材料を負極102に使用し、これらの粉末状の活物質を結着剤とともにスラリー状にし、集電体の金属箔に塗布しプレスして作成するので、多孔質の電極構造となっている。この多孔質のせまい空隙の中まで電解液がしみ込み、かつイオンが移動するためには、電解液の粘度が低いことが非常に重要となる。また、リチウムイオン二次電池110に用いられるセパレータ103も多孔質の高分子フィルムを用いることから、電解液がセパレータ103の孔を通過する際にも、電解液の粘度が低いことが大変重要となる。

【0004】そしてこのように構成されたりチウムイオン二次電池110は、充電器104による充電時には正極活物質から脱ドーブしたりチウムイオン5が、セパレータ103を介して電解液を介して負極102側に移動し、負極炭素材にドーブ（拡散過程を経てインターカレーション）される。負荷105による放電時には負極炭素材料から脱ドーブ（拡散過程を経てデインターカレーション）したりチウムイオン5が正極活物質へとドーブ（拡散過程を経てインターカレーション）される。又このような、リチウムイオンがドーピングされた炭素材料を負極として用いた場合には、従来問題となっていたデンドライト生成の問題もなく、また金属リチウムが存在しないため、安全性にも優れているという特長がある。これらの二次電池は、リチウムイオン二次電池あるいはロッキングチェア型リチウム二次電池などと呼ばれ、現在、高性能二次電池市場の主流となっており、このような二次電池としては、特開昭57-208079号公報、特開昭58-93176号公報、特開昭58-192266号公報、特開昭62-90863号公報、特開昭62-122066号公報、特開平3-66856号公報などが知られている。

【0005】しかしながら前記のリチウムイオン二次電池110においても前記安全性に加えて、その長所として高い電池電圧（約4V）、高いエネルギー密度（約1

50Wh/kg）をもつ一方、インターカレーションとデインターカレーションが交互に行われる拡散過程の存在により高率放電特性が不十分で（出力密度：＜約0.5～1.0kW/kg）、サイクル寿命（1500～2500サイクル）が短いという短所を持つ。即ち、リチウムイオン二次電池の出力密度は、正極活物質粒子内のリチウムイオンの拡散速度により制限されている。また、そのサイクル寿命は、繰り返し充放電による正極活物質の拡散過程の繰り返しによる結晶構造変化が劣化の一つの要因である。

【0006】一方、キャパシタの1つである非水電解液電気二重層キャパシタ100（図9参照）は、ファラッド級の大容量を有し、充放電サイクル特性にも優れることから、電子機器のバックアップ電源や自動車を始めとした各種輸送機のバッテリーとして用いられている他、エネルギーの有効利用の観点からは、夜間電力の貯蔵や瞬時電圧低下対策といった用途での使用も検討されている。

【0007】このような電気二重層キャパシタ100の基本構造を図9で説明するに、一般的には金属材料からなる集電体にそれぞれ正極側の分極性電極111と負極側の分極性電極112が形成され、これらの分極性電極が不図示のセパレータによって隔離された構造を有しており、一对の固体電極を電解質イオンを含む溶液中に浸して直流電圧を印加すると、+側に分極された電極には－イオンが、また－側に分極された電極には＋イオンが静電的に引き寄せられ、電極と電解液の界面にはそれぞれ電気二重層が形成される。従って電気二重層キャパシタ100は、電解質イオンの溶液内移動と電極表面への吸脱着による充放電を行うものである。

【0008】従ってこのような非水電解液電気二重層キャパシタ（有機電解液電気二重層キャパシタ）は、その長所として、比較的高い電圧（約3V）、二次電池と比較して急速充放電（出力密度：0.5～2kW/kg）が可能であり、充放電のサイクル寿命が極めて長い（100,000サイクル以上）ことが挙げられる。その一方、電極活物質の大表面積化により高エネルギー密度化が行われているが、そのエネルギー密度は二次電池の1/10以下（＜約2～5Wh/kg）と低いという短所を持つ。電気二重層キャパシタのエネルギー密度は電極活物質表面に形成される電気二重層の持つ静電容量により制限され、その出力密度は電解液抵抗により制限されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】そしてこのようなりチウム二次電池とキャパシタの特性の違いは、それぞれの電極における反応機構の違いに起因する。

【0010】即ち、電気化学キャパシタでは、電気化学反応が電極活性物質表面のみで起こると考えられ、そのため、電荷の移動が瞬時に起き、瞬間的に大きな電流が

流れるとされている。すなわち、出力密度が大きくなる。しかし、電荷は電極表面にのみ蓄積すると考えられるため、エネルギーを大量に蓄積することは難しい。従って、エネルギー密度を大きくすることは、困難である。また、電極活性物質の表面積が大きいことが電気容量の増大につながるため、比表面積の大きいものが電極材料として優れている。

【0011】また、電池では、電気化学反応は、表面のみならずバルク全体で起こると考えられており、キャパシタと比較すると、出力密度は大きくできないとされている。しかし、バルク、すなわち電極物質内部にまで電荷を蓄積することができると考えられるので、エネルギー密度において優れた特性を持つ。

【0012】本発明はこのようなリチウムイオン二次電池と電気二重層キャパシタの原理を融合させ、非水電解液電気二重層キャパシタと比較し、高エネルギー密度、高出力密度の特性を持ち、リチウムイオン二次電池と比較し、高出力密度でサイクル寿命が長い電気化学キャパシタを提供することを第1の目的とする。

【0013】さて本発明は、マンガン化合物から製造された電極を用いることを前提としている。従来より酸化マンガンスピネル（結晶構造）から製造された電極は比較的安価であり、望ましい高放電端子電圧（即ち、4V）を有する電池を形成するが、酸化マンガンスピネルから製造された電極は低い導電率を有し、導電率を強化するために炭素等の導電性フィラーの添加を必要とする。このようなフィラーの添加は電極のエネルギー密度を減少させ且つ電池の再充電は電池の放電端子電圧を越える電圧を電池に印加することを必要とするため、充電電圧時において高電圧を必要とし溶媒が酸化して分解する恐れや、放電時に電気化学的に活性でない他の酸化マンガンの形成を生じる等の問題を生じる。

【0014】そこでかかる技術の欠点を改良するために、特開平9-171817において、スピネル結晶構造ではなく、約100m²/gより大きい内部表面積を有する、二次リチウムイオン電池用の非晶質で微孔質の4価マンガン酸化物電極材料の製造方法を提案している。即ち、その製造方法は、次の工程よりなる。

(a) 4より大きいマンガン酸化状態を有する例えば+7価の過マンガン酸カリ等の第1マンガン化合物を第1極性溶媒に溶解して、第1溶液を形成する工程と、

(b) 4未満のマンガン酸化状態を有する例えば+2価の硝酸マンガンの第2マンガン化合物を第2極性溶媒に溶解して、第2溶液を形成する工程と、(c) 前記第2溶液を第1溶液に加え、前記第1化合物の実質的に全てが還元され、前記酸化マンガンを含有するゲルを形成するまで、前記第2溶液を迅速に前記第1溶液の全体に分散させる工程と、(d) 前記ゲルを真空下で例えば100℃～180℃で乾燥させて、前記酸化マンガンをサブミクロンサイズの粒子として回収する工程とを含む製

造方法を提案している。

【0015】しかしながら前記従来技術においては生成されるものが、非晶質の酸化マンガンのために、300～400℃以上の温度になると結晶化してしまい、非晶質としての特徴である比表面積の増大が図れない。このため前記従来技術においては、最終工程に焼成工程を組み込むことが出来ない。言い換えれば酸化マンガンの場合400℃以上に加熱すると結晶化により比表面積が大幅に低下して、従来の酸化マンガンスピネルと同様に導電率が低くなってしまう。

【0016】そして焼成工程を組み込むことが出来ないということは、十分な水分除去が困難であるとともに、乾燥時に高分子不純物等の異物付着を許す結果となり、所期の性能を発揮できない。又酸化マンガンをを用いること自体実効電圧が4V程度のリチウムイオン二次電池には適用可能であるが、実効電圧がこれより低いキャパシタとしての適用は困難である。

【0017】本発明は、かかる課題に鑑み、充放電サイクルにおける劣化度が少なく、然も十分なる水分除去と異物付着が少なく、これにより導電率等キャパシタやリチウム二次電池としての特性向上を図った、電気エネルギー貯蔵体及び該貯蔵体を使用する金属酸化物電極とその製造方法を提供することを第2の目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明はかかる課題を解決するために、請求項1記載の発明は、+2価～+4価マンガン化合物を含む非晶質成分を含む金属化合物を含んだ活物質を用いて形成した電極を備えたりチウムイオンキャパシタ若しくはリチウムイオン二次電池等の非水系電気エネルギー貯蔵体において、比表面積増大促進機能を有する水溶性ポリマーと+2価～7価、好ましくは+2価のマンガンイオン若しくはその有機金属錯体とを用いて反応前駆体を形成した後、該反応前駆体を焼成し、該焼成により前記反応前駆体中より前記ポリマーを散逸させて生成した活物質を用いて形成した電極を備えたことを特徴とする。

【0019】本発明の作用をGM発明との比較において、説明する。本発明は反応前駆体生成時は、比表面積増大促進機能を有する水溶性ポリマーとマンガンイオン若しくはその有機金属錯体により鋳型分子（分子テンプレート）の回りに金属酸化物が構造を形成し、最終工程に結晶化しない温度で焼成することにより、前記ポリマーからなる鋳型分子を蒸発させて、十分な水分除去とともに、焼成時に高分子不純物等の異物等を飛ばすことにより微細な多数細孔を有する非晶質体を形成でき、この結果十分なサイクル特性を発揮できる活物質が生成できる。又本発明は、前記水溶性ポリマーは焼成により蒸発除去されてナノサイズの細孔を形成するために、比表面積の増大とともに、サイクル特性を大幅に向上させることが出来る。

【0020】請求項2記載の発明は、マンガン化合物を含む非晶質金属化合物からなる活物質を用いて形成した電極を備えたりチウムイオンキャパシタ若しくはリチウムイオン二次電池等の非水系電気エネルギー貯蔵体において、非晶質化促進機能を有するポリマーと+2価〜7価、好ましくは+2価のマンガンイオン若しくはその有機金属錯体とを用いて反応前駆体を形成した後、該反応前駆体を焼成し、該焼成により前記反応前駆体中より前記ポリマーを散逸させて生成した活物質を用いて形成した電極を備えたことを特徴とする。

【0021】本発明においても前記反応前駆体生成時において、非晶質化促進機能を有する水溶性ポリマーとマンガンイオン若しくはその有機金属錯体により鑄型分子(分子テンプレート)の回りに金属酸化物が構造を形成し、最終工程に結晶化しない温度で焼成することにより、前記ポリマーからなる鑄型分子を蒸発させて、十分な水分除去とともに、焼成時に高分子不純物等の異物等を飛ばすことにより微細な多数細孔を有する非晶質体を形成でき、この結果十分なサイクル特性を発揮できる活物質が生成できる。又本発明は、前記水溶性ポリマーは

【0022】そして前記反応前駆体の生成にクエン酸等の有機酸を関与させることにより、マンガンとポリマーからなる鑄型分子の結合が容易になり、低温の焼成が可能であることから焼成により焼成されたマンガン化合物の非晶質化が可能となる。

【0023】特に前記ポリマーは、親水性を有する共重合ポリマー若しくはブロックポリマーより選択された一又は複数のポリマーである、即ち中性ポリマーであることからクエン酸による媒介が必要となる。このような比表面積増大促進機能と非晶質化促進機能を有するポリマーは例えばP123(BASF社製ブロックポリマーの商品名)等のブロックポリマー、PVA(ポリビニルアルコール)、PEO(ポリエチレンオキシド)より選択された一又は複数のポリマーである。尚、P123はポリエチレンオキシド/ポリプロピレンオキシドのブロック共重合体である。

【0024】本発明によればクエン酸等の有機酸の存在によりマンガンと鑄型分子を結合させて反応前駆体を形成することにより、中性ポリマーの結合度が向上し、低温での焼成が可能になることから非晶質化状態且つ前記ポリマーを飛ばして多孔質化が実現でき、したがって本発明によれば、前記活物質が非晶質マンガン化合物で

且つ前記ポリマーの散逸による微細孔を多数具えた微細多孔物質の形成が可能である。尚、前記反応前駆体がゾル状態にある場合に、アルコールを加えて沈殿濾過後乾燥してゲル化させた後、焼成して生成した活物質を用いて形成するのがよい。

【0025】請求項8記載の発明は、前記発明を好適に実施する装置に関する発明で、リチウムイオンキャパシタ若しくはリチウムイオン二次電池等の非水系電気エネルギー貯蔵体を使用するマンガン化合物電極の製造方法において、マンガンイオン好ましくは+2価〜+7価のマンガンイオンと、水溶性ポリマーと有機酸を用いて水溶性有機金属錯体を生成した後、これを乾燥ゲル化したものを反応前駆体として、焼成して該焼成により前記水溶性ポリマーを飛ばして微細多孔質で且つ非晶質のマンガン化合物からなる前記電極の活物質を製造することを特徴とする。この場合、前記水溶性ポリマーが親水性を有する共重合ポリマー若しくはブロックポリマーより選択された一又は複数のポリマー、具体的には前記水溶性ポリマーがP123(前記注参照)等のブロックポリマー、PVA(ポリビニルアルコール)、PEO(ポリエチレンオキシド)より選択された一又は複数のポリマーであることを特徴とするのがよい。

【0026】そして本発明の製造工程を更に詳細に説明するに、リチウムイオンキャパシタ若しくはリチウムイオン二次電池等の非水系電気エネルギー貯蔵体を使用するマンガン化合物電極の製造方法において、2価〜7価のマンガンイオン好ましくは+2価のマンガンイオンと、水溶性ポリマーと有機酸とを前記ポリマーが析出しない温度で、攪拌してポリマーの溶解液を生成する第1工程と、前記ポリマーの析出温度以上で攪拌して有機酸マンガン錯体を前記ポリマーと反応させる第2工程と、前記ポリマーと反応させた反応前駆体をアルコールを加えて沈殿且つ濾過させる第3工程と、前記反応前駆体を必要に応じ乾燥固化した後焼成する第4工程とからなることを特徴とする。

【0027】ここで前記反応前駆体の焼成温度は、300〜600℃に設定するのがよい。ただし300℃以下ではポリマーが蒸発せず、且つ600℃以上では結晶化が始まってしまう。

【0028】又前記第1工程の温度が0℃〜略70℃であるのが好ましい。70℃以上ではポリマーが析出してしまい、ポリマー・マンガン・クエン酸錯体の形成が来ず、又0℃以下では溶液の凍結が始まってしまう。又前記第2工程の温度は100〜略200℃であるのがよい。これによりクエン酸Mn錯体がポリマーと反応して黒色のゲルが容易に生成できる。ただし100℃以下の水の蒸発温度以下ではゲルの生成が不可能で、200℃以上では、ポリマーの蒸発が始まってしまう。そして前記第3工程の沈殿物の生成が加熱密封空間、特にエタノールの場合にエタノールの蒸発温度近辺の80℃程度

の温度で行うのがよい。ただし前記密封空間で行うことにより、エタノールやプロノールやプロピノール等のアルコールが蒸発することなく、水に溶解していた黒色ゲルがアルコールの存在下でコロイド状に沈殿する。

【0029】

【発明の実施の形態】以下、本発明を図に示した実施例を用いて詳細に説明する。但し、この実施例に記載される構成部品の寸法、形状、その相対配置などは特に特定の記載がない限り、この発明の範囲をそのみに限定する趣旨ではなく単なる説明例に過ぎない。本発明の第1実施例に係る多孔質Mn酸化物合成プロセスの製造手順を説明する。図1はP123（ブロックポリマー）を用いた多孔質Mn酸化物合成プロセスのフローチャートである。図において、

(S1) 出発母材として、桃色液体状のMn(NO₃)₂・6H₂O（硝酸マンガン水和物）1.44g（5.0×10⁻³mol）、仲介物質として白色粉末状のクエン酸1.05g（5.0×10⁻³mol）、中性ブロックポリマーとして白色ペースト状のP123（BASF社製ブロックポリマーの商品名）5.75g（4.0×10⁻⁶mol）を用いる。

(S2) 前記3つの材料に水20mlを加えると、ポリマーは白色を呈している。

【0030】(S3) 室温で約30分間攪拌する。これによりポリマーが水に溶解し、無色透明の液体に変化する。温度はポリマーが析出しない温度であれば、60～70℃に上げて攪拌時間を短くしても良い。

(S4) 140℃で約60分間攪拌する。これにより無色透明の水溶液からポリマーが析出白濁し、その後沸騰して水の蒸発が行われ、その後クエン酸Mn錯体が生成して黄色に変化し、更に攪拌を続けるとクエン酸ポリマーMn錯体が生成しはじめて濃い黄色と茶色がまばら状態になった後、ほとんどのクエン酸Mn錯体がポリマーと反応して黒色になる。温度は水の蒸発温度以上で、200℃程度ならば特に問題はない。

【0031】(S5) 黒色ゲルに水15mlを加える。これにより粘性の高い黒色ゲルを水に溶解し、茶、及び、黒色の液体になる。この工程はゲル分散の均一化を図るため、水は15mlに限定することなく、少量であればよい。

(S6) エタノール100mlを加える。これにより水に溶解していた黒色ゲルがエタノールを加えることでコロイド状の沈殿を生ずる。沈殿を生じさせるものであれば、エタノールに限定することなく、プロパノール等のアルコールを用いても良い。

(S7) 略80℃のオープンで24時間沈殿を生成する。エタノールが蒸発することなく、蓋をして密封した小ビン容器中で加熱するとビンの底に黒色の沈殿が積もる。アルコールの蒸発温度近辺であれば80℃に限定されない。この沈殿はポリマーが架橋してマンガン錯体を

含んだ巨大有機金属錯体分子となったものである。

【0032】(S8) エタノールで吸引ろ過する。前記沈殿物の異物除去と洗浄を行うために、エタノールで吸引ろ過する。

(S9) 室温で乾燥させる。粘性の高い黒色ゲルが乾燥により固化する。乾燥は真空乾燥、加熱乾燥、凍結真空乾燥のいずれを用いても良い。

【0033】(S10) 400℃で焼成する。この焼成温度は、前記乾燥固化したゲルを6時間で400℃になる温度カーブで昇温した後、4h、前記400℃に温度保持した後、3hでゆっくり室温に降温する。

(S11) これにより多孔性で黒色のMn酸化物を得る。

【0034】前記と同様な方法で、ポリマーをPVA（ポリビニルアルコール）、0.59g（3.6×10⁻⁴mol）及びPEO（ポリエチレンオキシド）5.00g（1.0×10⁻⁶mol）を用いて夫々活物質のMn酸化物を得た。

【0035】この合成方法は、大比表面積化のための分子テンプレート法と、非晶質化のためのベッチーニ法とを組み合わせた合成法である。即ち分子テンプレート法によれば、細孔の鑄型となるポリマーからなる分子テンプレートの回りにマンガン化合物を有する構造を形成し、焼成により鑄型分子としてのポリマーを蒸発させ、ナノサイズの細孔を形成する事が出来る。鑄型分子としては、本実施例のp123等のブロックコポリマーやPVA（ポリビニルアルコール）、PEO（ポリエチレンオキシド）より選択された一又は複数のポリマーの高分子材料を挙げることができる。次に、ベッチーニ法によれば、クエン酸を介してマンガンと鑄型分子を結合させ、これを300～600℃の低温焼成することでマンガン化合物を非晶質化する。

【0036】すなわち、クエン酸によりマンガンとポリマー鑄型分子を結合させつつ、当該鑄型分子の回りにマンガン化合物を形成し、これを低温焼成することで鑄型分子としてのポリマーを蒸発させると共にマンガン酸化物の非晶質化を行う。このようにして合成した正極活物質1は、その表面積が飛躍的に大きくなり且つ非晶質化される。

【0037】次にこのように分子テンプレート法とベッチーニ法との組み合わせにより製造されたP123、PVA、PEO夫々の活物質の特性を図2に示す。本図より理解できるようにp123、PVA、PEO夫々の活物質の比表面積（m²/g）が188、120、69と50以上であり、粒径がいずれもサブミクロンでアモルファス構造の活物質が形成できた。アモルファス構造については、X線回折パターンに結晶回折ピークが見られず典型的な非晶質構造のX線回折結果であった。また、粒子集合状態については（株）東レリサーチセンタに依頼して調べてもらったところ、図3に示すように、例え

ばp123については一次粒子が集合して、非晶質多孔質の活物質の形成が確認できた。尚、PVA、PEOについても同様であったので、写真貼付は省略する。

【0038】図4は、前記活物質を用いて形成したスーパーキャパシタ装置の原理を示す説明図である。このスーパーキャパシタ100は、高電位の正極活物質1として請求項8に示した方法により合成したアモルファスマンガン酸化物を、負極活物質2として低電位を有する金属酸化物或いは炭素材料を、電解質3には液体または固体の非水性リチウムイオン伝導性電解質、例えばリチウムイオン電解質 LiClO_4/PC 溶液（有機系溶媒）を用いる。なお、負極活物質2には、炭素材料と無機酸化物を用いることができ、炭素材料は黒鉛等の結晶性のよい炭素材料からコークスやカーボンブラック等の結晶のあまり発達していない炭素材料まで、適宜選択して用いることができる。

【0039】更に、負極活物質2には、例えば TiS_2 、 MoO_3 等の遷移金属化合物や、酸化スズ、酸化珪素等のアモルファス酸化物、リチウム遷移金属窒素化合物などを用いることもできる。また、電解質3としては、有機溶媒に無機のリチウム塩を溶解させたものを用いるが、高電圧に耐え且つ初期充電時に負極上で効率よく充電できるようにするため、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の高沸点溶媒に、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル等のアルキルカーボネートを低沸点溶媒として混合したものを用いることもできる。具体的には、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 等を用いることができる。

【0040】また、非水性リチウムイオン伝導性電解質の間にはセパレータ4を設ける。セパレータ4は、数十ミクロンの厚さで微細な穴を形成したシート材であり、正極121と負極122を隔離して接触による短絡を防止すると共にイオンを通過させる機能を有する。セパレータ材料としては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系の樹脂を用いる。

【0041】正極活物質1は、前述のように、アモルファスマンガン酸化物は、少なくとも $50\text{ m}^2/\text{g}$ の大表面積を有する非晶質構造であり、その拡散係数は、通常のリチウムイオン二次電池に用いるマンガン酸リチウム、コバルト酸リチウム粒子内におけるリチウム拡散係数と比較して極めて小さいので、リチウムのインターカレーション反応が極めて遅くなる。このため、充放電反応において、リチウムイオン5が正極活物質1の極表層までしか入り込まず、内部に拡散しなくなるのでキャパシタとして有効である。

【0042】なお、電極の合成法としては、アモルファスマンガン酸化物をコーティングして大表面積の正極活物質を形成してもよい。また、アモルファスマンガン酸化物表面にエッチング等により微小凹凸を形成することで大表面積化するようにしてもよい。

【0043】この蓄電装置（スーパーキャパシタ100）において充電器124による充電時には、正極活物質1の表面で化学的に吸着していたリチウムが離脱し（酸化反応）、非水性リチウムイオン伝導性電解質3を介して負極活物質2に移動し、負極活物質にリチウムイオン5がインターカレーションまたは物理的若しくは化学的に吸着した状態になる。負荷125による放電時には、負極活物質2に存在しているリチウム5が非水性リチウムイオン伝導性電解質3を介して正極活物質1に移動し、当該正極活物質表面で化学的に吸着する（還元反応）。作動電池電圧は、約4V～1.5Vである。

【0044】次に前記キャパシタに基づくサイクル特性について説明する。このキャパシタ100は、いわゆるロッキングチェア型であり、その充放電反応は電極活物質表面のみで進行する。また、正極活物質1は非晶質マンガン酸化物であるため、その内部にリチウムイオン5が入り込まない。このため、正極活物質1の結晶構造の変化を最小限に抑えることが可能であり、リチウムイオン二次電池と比較してサイクル寿命を相当延ばすことができる。また、正極活物質1が非晶質構造であるため、4V～1.5Vの広い電池電圧において、結晶構造変化を起こすことなく安定かつ良好なサイクル特性を得ることができる。

【0045】その充放電特性を特性結果図5～図7に示す。図5はp123の充放電特性で、20サイクル行っても安定していることが理解できる。図6と図7はPVAとPEOポリマーによって製造された活物質を用いたスーパーキャパシタのサイクリックボルタモグラム（A）と充放電特性図（B）で、本図の（A）より明らかなように、いずれも2～4Vで十分な電位差を有する斜方形の充放電カーブが得られ、好ましい。尚、2V以下の部分は電解域の分解の問題であり、充放電特性とは無関係な部分である。又図6と図7の（B）の充放電特性では、2～4Vの電位幅の間で均一な充放電サイクル特性が得られた。

【0046】

【発明の効果】以上記載のごとく本発明によれば、リチウムイオン二次電池と電気二重層キャパシタの原理を融合させ、非水電解液電気二重層キャパシタと比較し、高エネルギー密度、高出力密度の特性を持ち、リチウムイオン二次電池と比較し、サイクル寿命が長い充放電サイクルにおけるサイクル劣化がほとんどなく、然も十分なる水分除去と異物付着が防止され、これにより導電率等キャパシタやリチウム二次電池としての特性向上を図った、電気エネルギー貯蔵体及び該貯蔵体に使用する電極の活物質製造方法を得ることが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例に係る活物質の製造過程を示すフロー図である。

50 【図2】 図1の製造過程とその効果を示す表図であ

る。

【図3】 図1で製造されたP123のポリマーを用いた活物質の30000倍の組織拡大図である。

【図4】 本発明に係るスーパーキャパシタの基本概念図である。

【図5】 P123ポリマーの活物質で製造されたスーパーキャパシタのサイクル充放電特性図である。

【図6】 PVAポリマーによって製造された活物質を用いたスーパーキャパシタのサイクリックボルタモグラム(A)と充放電特性図(B)である。

【図7】 PEOポリマーによって製造された活物質を

用いたスーパーキャパシタのサイクリックボルタモグラム(A)と充放電特性図(B)である。

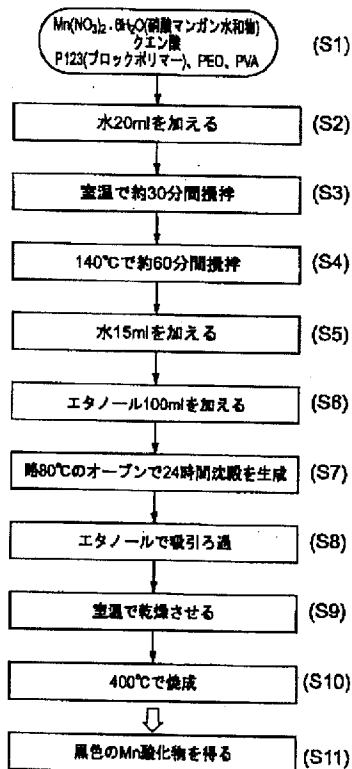
【図8】 従来技術のリチウムイオン二次電池構成図である。

【図9】 従来技術のキャパシタ構成図である。

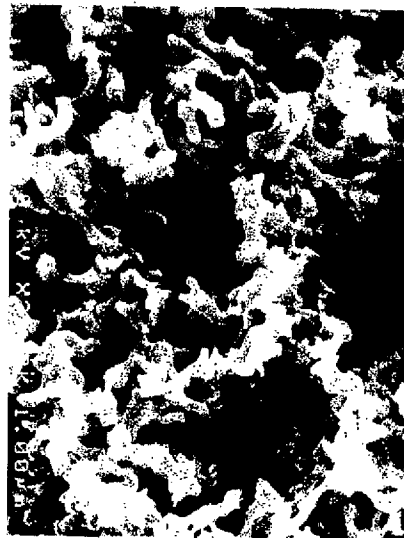
【符号の説明】

- 100 蓄電装置
- 1 正極活物質
- 2 負極活物質
- 3 電解質
- 4 セパレータ

【図1】



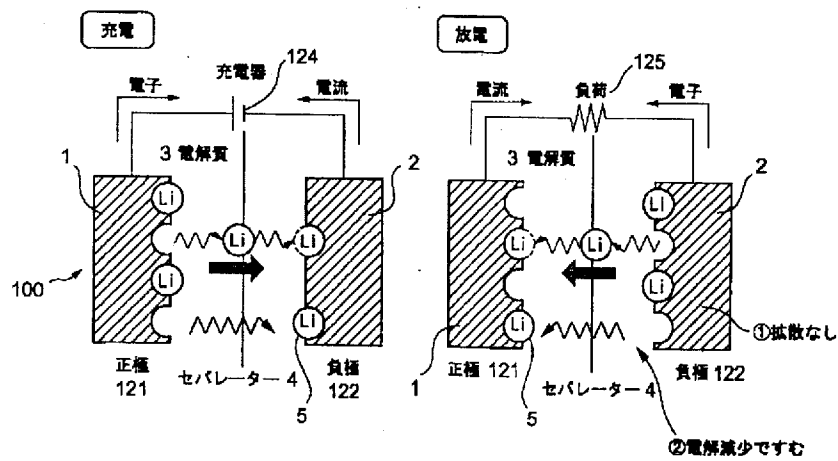
【図3】



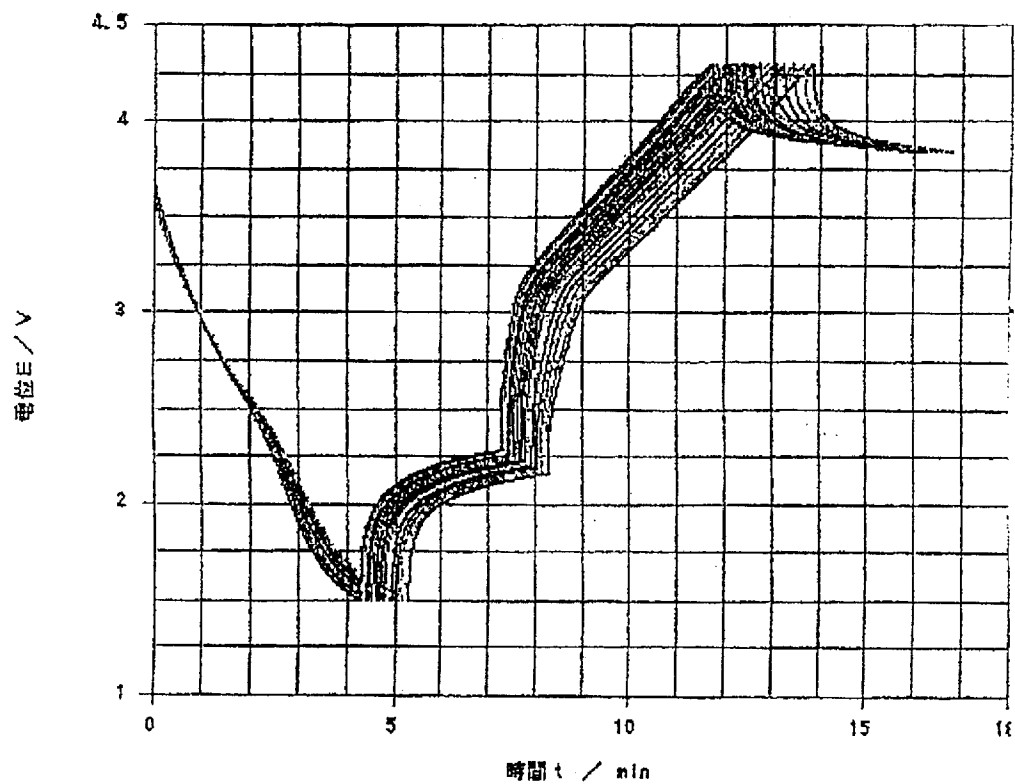
【図2】

分類		Mn+ポリマ		
		P123 (MO. 1)	PEO (MO. 13~14)	PVA (MO. 17)
合成プロセス	詳細例	図1	図1	図1
	出発成分	Mn(NO3)2	Mn/クエン酸/PEO	Mn(NO3)2
	テンプレート分子 (平均分子量)	P123 (5750)	PEO (5百万)	PVA (1650)
	モル比 (出発物質/テンプレート分子)	14	2000~5000	14
形状特性	焼成温度 (℃)	400	400	300
	pH	—	—	—
	比表面積 (m ² /g)	188	120	69
	粒形 (μm)	0.1	0.1	0.1
充放電特性	構造 (XRD)	アモルファス (図3)	アモルファス	アモルファス
		添付8	—	—
充放電特性	サイクリックボルタモグラム	—	—	—
	充放電カーブ (5mA)	図6	図7	図8
	サイクル劣化	2000回劣化なし	2000回劣化なし	2000回劣化なし

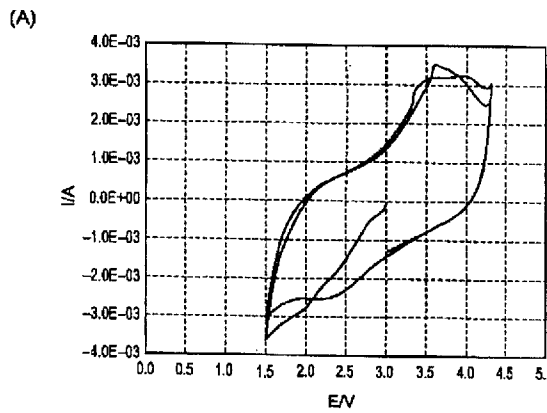
【図4】



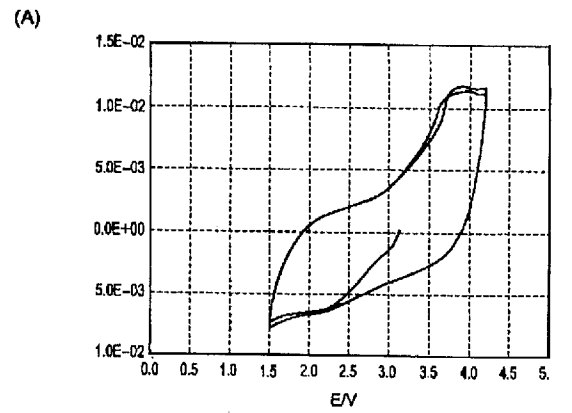
【図5】



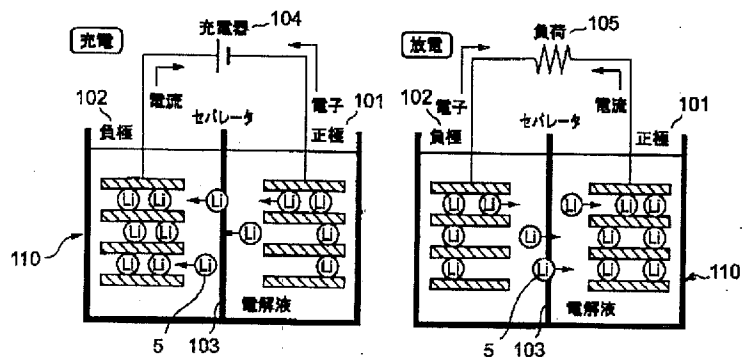
【図6】



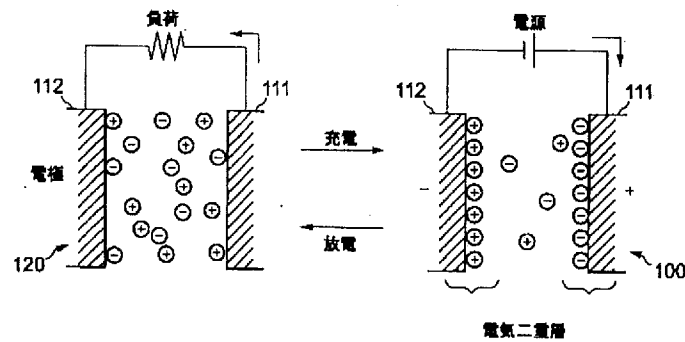
【図7】



【図8】



【図 9】



フロントページの続き

(72)発明者 小城 育昌

兵庫県高砂市荒井町新浜 2 丁目 1 番 1 号
三菱重工業株式会社高砂研究所内

(72)発明者 山内 崇賢

神戸市兵庫区和田崎町一丁目 1 番 1 号 三
菱重工業株式会社神戸造船所内

(72)発明者 武石 雅之

神戸市兵庫区和田崎町一丁目 1 番 1 号 三
菱重工業株式会社神戸造船所内

(72)発明者 小野寺 毅

神戸市兵庫区和田崎町一丁目 1 番 1 号 三
菱重工業株式会社神戸造船所内

(72)発明者 本間 格

茨城県つくば市東 1-1-1 独立行政法
人産業技術総合研究所つくばセンター内

F ターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK02 CJ02 CJ12

DJ13 DJ18 HJ14

5H050 AA07 AA08 BA17 CA05 FA13

FA20 GA02 GA12 HA14